

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 985 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
13.03.1996 Patentblatt 1996/11(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C10L 1/22, C10L 10/00

(21) Anmeldenummer: 95113660.5

(22) Anmeldetag: 31.08.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 09.09.1994 DE 4432038

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
D-67063 Ludwigshafen (DE)(72) Erfinder:  
• Oppenländer, Knut, Dr.  
D-67061 Ludwigshafen (DE)  
• Günther, Wolfgang, Dr.  
D-67582 Mettenheim (DE)

- Henne, Andreas, Dr.  
D-67433 Neustadt (DE)
- Menger, Volkmar, Dr.  
D-67434 Neustadt (DE)
- Becker, Rainer, Dr.  
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- Reif, Wolfgang, Dr.  
D-67227 Frankenthal (DE)
- Thomas, Jürgen, Dr.  
D-67136 Fussgönheim (DE)
- Schwahn, Harald, Dr.  
D-69168 Wiesloch (DE)
- Henkes, Erhard, Dr.  
D-64683 Einhausen (DE)

(54) Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren

(57) Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe  
Mengen von Polyetheraminen I

wobei

R<sup>1</sup> einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylrest bezeichnet,  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-  
bis C<sub>8</sub>-Alkyl, einen Aminoalkylenrest der  
allgemeinen Formel II



oder einen Polyaminoalkylenrest der allge-  
meinen Formel III



in denen R<sup>4</sup> für einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen-  
rest steht, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig vonein-  
ander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl  
bedeuten und m eine Zahl von 2 bis 8  
bezeichnet, bedeuten,  
Bu einen aus Butylenoxid stammenden Buty-  
lenrest bezeichnet und  
n für eine Zahl von 12 bis 28 steht.

Bu

n

EP 0 700 985 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, welche geringe Mengen von Polyetheraminen der allgemeinen Formel I



in der

$R^1$  einen  $C_2$ - bis  $C_{30}$ -Alkylrest bezeichnet,  
 $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III



in denen  $R^4$  für einen  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest steht,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl bedeuten und  $m$  eine Zahl von 2 bis 8 bezeichnet, bedeuten,  
 einen aus Butylenoxid stammenden Butylenrest bezeichnet und  
 für eine Zahl von 12 bis 28 steht,

enthalten.

Aus der EP-A 310 875 sind Polyetheramine des obigen Typs mit aus Propylenoxid oder Butylenoxid stammenden Alkylenresten als ventiltreinigende Additive für Ottokraftstoffe bekannt. Der Alkorylierungsgrad ist dort mit 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 30 angegeben. Als Beispiel B wird ein mit Butylenoxid umgesetztes und anschließend mit Ammoniak aminiertes iso-Tridecanol des Molgewichtes 730 beschrieben, woraus ein Butoxylierungsgrad von ca. 7,5 errechnet werden kann.

Derartige Polyetheramine haben zwar schon im Prinzip eine gute ventiltreinigende Wirkung, jedoch ist eine weitere Verbesserung noch wünschenswert. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kraftstoffadditive bereitzustellen, die eine solche weitere Verbesserung bewirken.

Demgemäß wurden die oben definierten Polyetheramine I enthaltenden Kraftstoffe gefunden.

Der Rest  $R^1$  bezeichnet vorzugsweise  $C_8$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, insbesondere  $C_8$ - bis  $C_{15}$ -Alkyl, vor allem  $C_{11}$ - bis  $C_{14}$ -Alkyl; ganz besonders bevorzugt wird  $C_{13}$ -Alkyl. Der meist langkettige Rest  $R^1$  kann linear oder vorzugsweise verzweigt sein.

Stehen die Reste  $R^2$  und  $R^3$  oder einer der Reste  $R^2$  oder  $R^3$  nicht für die (Poly)Aminoalkylenreste II bzw. III, bedeuten sie bzw. bedeutet er vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, oder insbesondere Wasserstoff.

Das Brückenglied  $R^4$  steht vorzugsweise für lineares oder verzweigtes  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen, insbesondere für 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen.

Die Zahl  $m$  ist eine ganze Zahl und bezeichnet vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 6, vor allem von 2 bis 4.

Die Reste  $R^5$  und  $R^6$  bedeuten vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, oder insbesondere Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten beide Reste  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder einer der Reste bedeutet Wasserstoff und der andere 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl oder 3-(N,N-Dimethylamino)propyl. Die letztgenannten Reste leiten sich von den Diaminen 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin bzw. 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin ab.

Der Butoxylierungsgrad  $n$  beträgt vorzugsweise 18 bis 25, insbesondere 20 bis 23, vor allem 22. Dabei stellt  $n$  einen Durchschnittswert für eine statistische Verteilung von Butoxylierungsprodukten dar.

Die Polyetheramine I werden zweckmäßigerweise - wie in der EP-A 310 875 beschrieben - durch Umsetzung von Alkoholen der Formel  $R^1-OH$  mit Butylenoxid, wobei hier 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Gemische hieraus zum Einsatz kommen können, und anschließende Aminierung mit Ammoniak oder Aminen der Formel  $NHR^2R^3$  hergestellt.

Als Kraftstoffe kommen verbleite und unverbleite Normal- und Superbenzine in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether, enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheraminen I enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Erhöhung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraftstoffe zugesetzt.

Als Vergaser-, Injektor- und Ventildetergentien sind ferner gegebenenfalls Amide und Imide des Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrids, Poly(iso)butenamine, Poly(iso)butenpolyamine sowie langkettige Carbonsäureamide und -imide in den Kraftstoffen enthalten.

Als Trägeröle für Konzentrate der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine I können Mineralöle des Viskositätsbereiches SN 500-900, aber auch Brightstock und Syntheseöle wie Polyalphaolefin, Trimellithsäureester oder Polyether eingesetzt werden. Die Ester sollten möglichst langkettige, verzweigte Alkohole mit mehr als 8 C-Atomen, die Polyether vorzugsweise langkettige Starter und hohe Propylenoxid- oder Butylenoxid-Gehalte im Molekül enthalten.

Die Kraftstoffe enthalten die Polyetheramine I in der Regel in Mengen von 10 bis 2000 ppm, bezogen auf das reine Polyetheramin. Meist sind aber bereits 20 bis 1000 ppm, vorzugsweise 40 bis 400 ppm, ausreichend.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine I dienen in den Kraftstoffen hauptsächlich als ventilereinigende Additive, d.h. als Detergentien. Sie können aber auch teilweise die Funktion von Trägerölen für weitere Detergentien ausüben.

Die beschriebenen Kraftstoffe können ein bestimmtes Polyetheramin I oder eine Mischung aus mehreren Polyetheraminen I enthalten.

Im folgenden wird die Wirkung der Polyetheramine I im Motor erläutert.

#### Herstellungsbeispiele

Gemäß den allgemeinen Herstellungsvorschriften der EP-A 310 875 für Polyether durch alkalikatalysierte Oxalkylierung und für Polyetheramine durch Umsetzung dieser Polyether mit Ammoniak unter reduzierenden Bedingungen wurden durch Umsetzung von 1 mol iso-Tridecanol (aus Tetramerpropylen) mit

Beispiel A: 8 mol 1,2-Butylenoxid (zum Vergleich)

Beispiel B: 22 mol 1,2-Butylenoxid (erfindungsgemäß)

Beispiel C: 35 mol 1,2-Butylenoxid (zum Vergleich)

und durch anschließende Aminierung mit  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ /Raney-Nickel die drei Polyetheramine A, B und C erhalten.

#### Motorische Prüfung

Die motorische Prüfung wurde auf einem Opel Kadett 1,2-l-Motor unter Verwendung des cyclischen Testprogramms CEC-F-04-A-87 durchgeführt. Die Gesamttestdauer betrug 40 Stunden. Das verwendete Benzin war marktübliches unverbleites Superbenzin und das verwendete Motorenöl das Referenzöl RL-139.

Die Auswertung der Einlaßventile erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden die Einlaßventile nach dem Ausbau an ihrer Unterseite sorgfältig mechanisch von Ablagerungen aus dem Verbrennungsraum befreit. Danach wurden oberflächlich haftende, leicht-lösliche Anteile auf den Ventilen durch Eintauchen in Cyclohexan entfernt und die Ventile durch Schwenken an der Luft getrocknet. Diese Behandlung wurde insgesamt zweimal vorgenommen. Anschließend wurden die Einlaßventile gewogen. Aus der Gewichts Differenz zwischen dem Ventilgewicht vor und nach dem Versuch ergab sich die Menge an Ablagerungen pro Einlaßventil. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabellen wiedergege-

ben.

Tabelle

| Prüfung der Einlaßventilbelastung mit einem Opel Kadett 1,2-l-Motor auf dem Prüfstand mit jeweils 100 mg Polyetheramin pro kg unverbleitem Superkraftstoff gemäß DIN EN 228, 150 I, Motorenöl RL-139, Testdauer 40 Stunden |                  |                                  |
|--|------------------|----------------------------------|
| Beispiel Nr.   | Polyetheramin    | Ventilablagerung mg/Einlaßventil |
| 1  | ohne (Grundwert) | 491                              |
| 2  | A                | 294                              |
| 3  | B                | 19                               |
| 4  | C                | 283                              |

### Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Polyetheraminen der allgemeinen Formel I



in der

$R^1$  einen  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylrest bezeichnet,  
 $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III



in denen  $R^4$  für einen  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylenrest steht,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl bedeuten und  $m$  eine Zahl von 2 bis 8 bezeichnet, bedeuten,  
 $\text{Bu}$  einen aus Butylenoxid stammenden Butylenrest bezeichnet und  
 $n$  für eine Zahl von 12 bis 28 steht.

2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, enthaltend Polyetheramine I, bei denen  $R^1$  einen verzweigten  $\text{C}_9$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Alkylrest bezeichnet.
3. Kraftstoffe nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend Polyetheramine I, bei denen beide Reste  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff bedeuten oder einer der Reste  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff und der andere 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl oder 3-(N,N-Dimethylamino)propyl bedeutet.
4. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Polyetheramine I, bei denen der Butoxylierungsgrad  $n$  20 bis 23 beträgt.
5. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend 10 bis 2000 mg pro kg Kraftstoff der Polyetheramine I.
6. Verwendung von Polyetheraminen I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als ventiltreinigende Additive in Kraftstoffen für Ottomotoren.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 3660

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  |   |
|---|---|--|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| D, X  | EP-A-0 310 875 (BASF)<br>* das ganze Dokument *                                     | 1-6  | C10L1/22<br>C10L10/00                   |
| X   | US-A-4 247 301 (HONNEN)<br>* das ganze Dokument *                                   | 1-6  |   |
| P, X  | DE-A-43 09 074 (BASF)<br>* das ganze Dokument *                                     | 1-6  |   |
| X   | EP-A-0 100 665 (CHEVRON)<br>* das ganze Dokument *                                  | 1-6  |   |
| A   | EP-A-0 440 248 (KAO)<br>* das ganze Dokument *                                      | 1-6  |   |
|   |   |  | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
|   |   |  | C10L                                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |   |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |   | Abschließdatum der Recherche<br>8. November 1995   | Prüfer<br>De La Morinerie, B            |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   |  |   |

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)